



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 43 40 688 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
C01 B 3/38

②1 Aktenzeichen: P 43 40 688.2
②2 Anmeldetag: 30. 11. 93
④3 Offenlegungstag: 1. 6. 95

DE 43 40 688 A 1

⑦1 Anmelder:
Uhde GmbH, 44141 Dortmund, DE

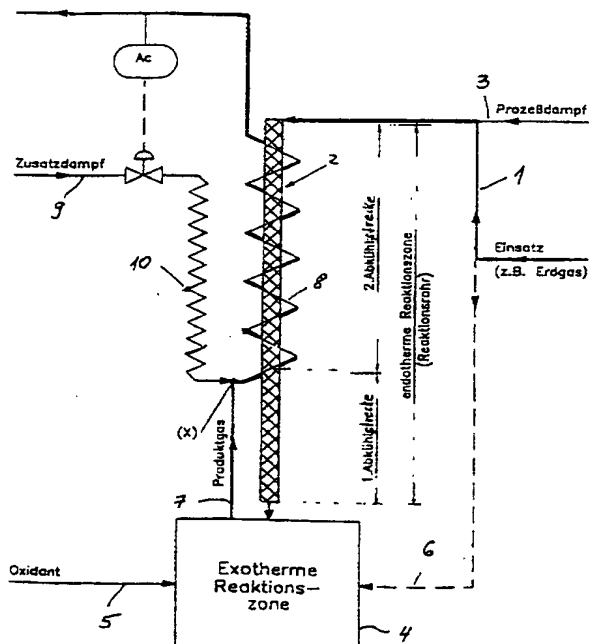
⑦4 Vertreter:
Meinke, J., Dipl.-Ing.; Dabringhaus, W., Dipl.-Ing.;
Meinke, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte; Meinke, T.,
Rechtsanw., 44137 Dortmund

⑦2 Erfinder:
Marsch, Hans-Dieter, 44149 Dortmund, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Einstellung der Kohlenstoffaktivität in einem Synthesegas-Erzeugungsprozeß

⑤7 Mit einem Verfahren zur Einstellung der Kohlenstoffaktivität in einem Synthesegas-Erzeugungsprozeß zur Erzeugung von Wasserstoff und Kohlenoxiden, wobei zunächst ein Einsatzgas- und Prozeßdampfgemisch katalysatorgefüllten, außen beheizten Reaktionsrohren zugeführt und teilumgesetzt wird, das teilumgesetzte Gemisch danach unter Hinzufügung eines Oxidationsmittels und ggf. weiteren Einsatzgases einer exothermen Reaktionszone zugeführt und nachfolgend unter Beheizung der katalysatorgefüllten Reaktionsrohre im Gegenstrom abgekühlt wird, soll eine Lösung geschaffen werden, mit der das auftretende Korrosionsproblem beherrscht werden kann, ohne daß es dazu einer exakten Kenntnis der jeweiligen Temperaturen bedarf. Dies wird dadurch erreicht, daß dem die Katalysatorrohre im Gegenstrom beheizenden und sich dabei abkühlenden Produktgasstrom Zusatzdampf zugemischt wird.



Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 95 508 022/407

7/28

DE 43 40 688 A 1

Beschreibung

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur Einstellung der Kohlenstoffaktivität in einem Synthesegas-Erzeugungsprozeß der im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegebenen Gattung.

Aus der DE-C-35 32 413 der Anmelderin ist eine Vorrichtung zur Erzeugung von Synthesegas bekannt, bei der eine erste Teilmenge eines Kohlenwasserstoffes, vermischt mit Dampf, über eine Eintrittskammer auf mit Katalysator gefüllte Rohre verteilt wird, die von außen beheizt sind. Nach Verlassen der Katalysatorrohre wird eine Mischkammer beaufschlagt, in die Oxidationsmittel und/oder eine Teilmenge des Kohlenwasserstoffes eingebracht wird, wobei danach die Katalysatorrohre im Gegenstrom umspült werden, wobei die Synthesegase ihre Wärme im wesentlichen durch Strahlung an die katalysatorgefüllten Reformerrohre abgeben. Nach Eintritt in diese umgebende Hüllrohre kommt es dann zu einem im wesentlichen konvektiven Wärmeübergang.

Weitere Verfahren oder Anlagen bzw. Einrichtungen zur Erzeugung von Synthesegasen mit hohen Gehalten an Wasserstoff und Kohlenoxiden sind beschrieben in der DE-C-32 44 252, der DE-C-33 45 064 oder der EP-B-0 106 076 bzw. EP-A-0 440 258.

In vielen Anwendungsfällen ist es wünschenswert oder unvermeidlich, daß sich ein hoher CO-Partialdruck einstellt, was bei Betrieb derartiger Anlagen zu einem Korrosionsproblem an den Reaktionsrohren führt. Diese Art Korrosion wird als "metal dusting" bezeichnet. In der oben schon erwähnten EP-A-0 440 258 wird vorgeschlagen, diesem Problem dadurch zu begegnen, daß die Temperatur der Rohre außerhalb der kritischen Temperaturbereiche gehalten wird, bei den ein starkes "metal dusting" auftritt. Um diese Temperaturbereiche zu erzielen, wird dort eine Kombination von Parallel- und Gegenstromwärmetauschern und eine entsprechende Beaufschlagungsmengen-Steuerung für den Parallelstrom-Wärmetausch vorgeschlagen, was eine vergleichsweise aufwendige Verfahrensführung mit sich bringt. Da, wie die Praxis zeigt, Korrosionen bei Metalltemperaturen auftreten können, die weit in den vorgeschlagenen Temperaturbereich von 534 bis 755°C hineinreichen, ist eine Beherrschung des Metal-dusting-Problems mit den dort vorgeschlagenen Mitteln nicht möglich.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Lösung, mit der das auftretende Korrosionsproblem beherrscht werden kann, ohne daß es dazu einer exakten Kenntnis der jeweiligen Temperaturen bedarf.

Mit einem Verfahren der im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegebenen Art wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß dem die Katalysatorrohre im Gegenstrom beheizenden und sich dabei abkühlenden Produktgasstrom Zusatzdampf zugemischt wird.

Es hat sich gezeigt, daß mit der Erfindung ein Gas in einer Zusammensetzung erzeugt werden kann, die der gewünschten entspricht, ohne daß metal dusting auftritt, wie sich dies aus einer weiter unten wiedergegebenen Tabelle entnehmen läßt.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Vorteilhaft ist es, die Zusatzdampfzumischung nach Durchlaufen einer ersten Abkühlstrecke vorzunehmen. Ohne daß die Erfindung hierauf beschränkt wäre, ist es besonders vorteilhaft, wenn der Zusatzdampf vor Zumischung in den die Reaktionsrohre beheizenden Produktgasstrom selbst in Gegenstrom-Wärmetausch zum Produktgas-/Zusatzdampfstrom geführt wird.

Die Zumischung des Zusatzdampfes erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß die Zusatzdampf-Eintrittstemperatur unterhalb der Austrittstemperatur des Produktgasstromes nach Beheizung der Reaktionsrohre liegt, die sich dann ergäbe, wenn kein Zusatzdampf zugemischt würde.

Eine Steuerungsmöglichkeit ergibt sich dadurch, daß am Ende der Aufheizung der Reaktionsrohre durch das Produktgas entstehendes Prozeßkondensat aus dem Produktgasstrom analysiert und in Abhängigkeit der Veränderung der analysierten Korrosionsprodukte im Prozeßkondensat die Einspeisung des Zusatzdampfes vorgenommen wird. So kann es möglich sein, daß zu Beginn des Betriebes einer entsprechenden Anlage die Zumischung von Zusatzdampf völlig entbehrlich ist und erst nach einem vergleichsweise langen Zeitraum von mehreren Monaten eine Veränderung im Prozeßkondensat festgestellt wird, die dann zu einem entsprechenden erfindungsgemäßen Eingreifen führt.

In Tabelle 1 ist ein Versuchsbeispiel erläutert:

Eine Anlage wird verfahrensmäßig betrieben; sie ist mit Erdgas beaufschlagt. Diesem Erdgas wird insgesamt so viel Dampf als Prozeßdampf zugemischt, daß nach dem Ende der Reaktion die gewünschte Gasanalyse eingestellt ist (Spalte 1 der Tabelle). Nach mehrmonatigem Betrieb wird festgestellt, daß unter diesen Bedingungen in einem Temperaturbereich Reaktionsrohre und Einbauten durch metal dusting angegriffen werden. Durch Erhöhung der Reaktionsdampfmenge gemäß Spalte 2 gelingt es, den Korrosionsangriff zu stoppen. Wie aus dem Vergleich der Spalten 1 und 2 ersichtlich, hat man sich von der gewünschten Gaszusammensetzung ein gutes Stück entfernt. Nun lassen sich für beide Gase die Kohlenstoffaktivitäten A_c berechnen, wobei für A_c gilt:

$$A_c = \frac{1}{K_p} \cdot \frac{Y_{H_2} \cdot Y_{CO}}{Y_{H_2O}} \cdot P$$

mit K_p als der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $H_2 + CO \rightleftharpoons H_2O + C$, mit P als Gesamtdruck in bar und Y_i den prozentualen Volumenanteilen der Gaskomponenten.

Die so ermittelte Kohlenstoffaktivität gibt einen Hinweis auf das Angriffspotential des Gases auf einen bestimmten Werkstoff, wobei ein Angriffspotentialwert zu unterschiedlichen Korrosionsangriffen bei unterschiedlichen Werkstoffen führen kann. Hier setzt das erfindungsgemäße Verfahren an, mit dem es möglich ist, ohne genaue Kenntnis der Potentiale ein Gas in der gewünschten Zusammensetzung zu erzeugen und dabei

gleichzeitig das metal dusting zu vermeiden.

Zunächst werden die Reaktionsbedingungen so gewählt z. B. durch die Zugabe von Oxidationsmittel zur partiellen Oxidationszone und ggf. durch Einspeisen eines zweiten Einsatzstromes zur exothermen Umsetzung der Restkohlenwasserstoffe, insbesondere des Methans bei Temperaturen oberhalb 1200°C, vorzugsweise um 1300°C, daß das so erzeugte Gas die gewünschte Trockenanalyse aufweist (Tabelle Spalten 1 und 3). Danach wird das Gas im Gegenstrom zu den Reaktionsrohren abgekühlt so weit, daß die Kohlenstoffaktivität bei Rohrwandtemperatur noch so gering ist, daß metal dusting nicht auftritt und die Gastemperatur so niedrig ist, daß merkbare Reaktionen des Produktgases nicht mehr auftreten.

An dieser Stelle wird zusätzlich erfindungsgemäß Dampf hinzugefügt, so daß die Kohlenstoffaktivität über die gesamte restliche Abkühlstrecke, in der der gefährdete Bereich liegt, herabgesetzt wird. Wie in der Tabelle (Spalte 3) gezeigt, kann der A_c -Wert bei der Referenztemperatur von 853 K auf den Wert eingestellt werden, bei dem metal dusting gestoppt wurde (Spalte 2).

Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, die Menge des zugeführten Dampfes minimieren zu können, da z. B. der Einsatz resistenter Werkstoffe eine höhere Kohlenstoffaktivität erlauben könnte oder die Inkubationszeiten bis zum Einsetzen des Korrosionsangriffes sehr unterschiedlich sein können. Diese Optimierung, d. h. Minimierung des zuzufügenden Dampfes kann dadurch erreicht werden, daß man, wie oben schon angegeben, die Metallmengen und die Kohlenstoffmengen im Prozeßkondensat mißt und auswertet.

Es hat sich gezeigt, daß die bei metal dusting entstehenden Korrosionsprodukte vom Gas mitgeschleppt werden und zu einem merklichen Anstieg der Gehalte an Metallen und Kohlenstoff in dem bei der Gaskühlung anfallenden Kondensat führen. Damit ist es möglich, zunächst mit einer niedrigen Zusatzdampfmenge zu beginnen und erst später diese Zusatzdampfmenge dann zu steigern, wenn die Analyse des angefallenen Kondensates dies als geboten erscheinen läßt. Damit kann auch für den Alltagsbetrieb einer entsprechenden Anlage der Vorteil erreicht werden, daß die entsprechende Regelung für konstante Kohlenstoffaktivitäten in der zweiten Abkühlphase sorgt, wenn die Betriebsbedingungen sich ändern oder verändert werden, etwa bei Änderung des Einsatzstoffes oder bei Teillast des Anlagebetriebes.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der Zeichnung beispielsweise näher erläutert. Diese zeigt in

Fig. 1 ein vereinfachtes Verfahrensschema und in

Fig. 2 einen vereinfachten Anschnitt durch einen entsprechenden Reaktor.

Über eine Leitung 1 wird im Prinzipschaltbild Fig. 1 Einsatzgas, z. B. Erdgas, einem Katalysator 2 zugeführt, wobei über die Leitung 3 Prozeßdampf zugemischt wurde. Nach Durchlaufen der insgesamt als endotherme Reaktionszone bezeichneten Katalysatorstrecke, die außen beheizt ist, wird das Gas, welches bereits zum Teil reformiert ist und eine Temperatur von mehr als 700°C aufweist, einer exothermen Reaktionszone 4 zugeführt, in die durch Zugabe eines Oxidanten über die Leitung 5 eine partielle Oxidation durchgeführt wird. Hier kann auch ein zweiter Erdgasstrom über die gestrichelt dargestellte Leitung 6 in die exotherme Reaktionszone 4 eingeführt werden. Das entstehende Produktgas hat eine Temperatur von mehr als 1000°C, z. B. 1300°C. Die Zusammensetzung des Gases entspricht hier der gewünschten Zusammensetzung.

Das Produktgas wird im Gegenstrom, symbolisiert durch die Leitung 7, über einen Teilbereich der exothermen Reaktionszone, in Fig. 1 als erste Abkühlstrecke bezeichnet, geführt, in der es zu einer Wärmeübertragung mittels Strahlung kommt. Danach wird eine zweite Abkühlstrecke, mit 8 bezeichnet, durchlaufen, wobei es vorwiegend zur konvektiven Wärmeübertragung kommt.

Bei Eintritt in die zweite Abkühlstrecke, d. h. die konvektive Abkühlphase, erfolgt die Zugabe von Zusatzdampf an der Stelle (X) über die Leitung 9, wobei der Zusatzdampf, wie dies symbolisch durch die Schlange 10 angedeutet ist, im Gegenstrom zum Produktgasstrom geführt ist, derart, daß sich der Zusatzdampf bereits aufheizen kann.

In Fig. 2 ist ein vereinfacht wiedergegebener Reaktor dargestellt mit den Bezeichnungen und Ziffern, die denen der Fig. 1 entsprechen, wobei angemerkt sei, daß dort nur aus zeichnerischen Gründen zwei Katalysatorrohre 2 wiedergegeben sind.

TABELLE 1

Spalte	1	2	3
Erdgas-Einsatz Kmoll/h	181.48	181.48	181.48
Prozeßdampf Kmoll/h	303.40	606.80	303.40
Produktgas (trocken) Kmoll/h	646.20	662.50	646.20
Produktgas in Mol %			
(trocken)	24.37	19.36	24.37
CO	6.67	11.38	6.67
CO ₂	67.34	68.04	67.34
H ₂	0.62	0.14	0.62
CH ₄	0.28	0.28	0.28
N ₂	0.72	0.80	0.72
Ar	100.00	100.00	100.00
Reaktionsdampf [Mol %]	37.11	80.56	37.11
Reaktionsdampf [Kmoll/h]	239.80	533.72	239.80
Zusatzdampf [Kmoll/h]	-	-	365.14
Gesamter Dampf [Kmoll/h]	239.80	533.72	604.94
Gesamter Dampf [Mol %]	37.11	80.56	93.62
A _C -Wert bei 17 bar/853 K	36.80	10.33	10.33

Patentansprüche

1. Verfahren zur Einstellung der Kohlenstoffaktivität in einem Synthesegas-Erzeugungsprozeß zur Erzeugung von Wasserstoff und Kohlenoxiden, wobei zunächst ein Einsatzgas- und Prozeßdampfgemisch katalysatorgefüllten, außen beheizten Reaktionsrohren zugeführt und teilumgesetzt wird, das teilumgesetzte Gemisch danach unter Hinzufügung eines Oxidationsmittels und ggf. weiteren Einsatzgases einer exothermen Reaktionszone zugeführt und nachfolgend unter Beheizung der katalysatorgefüllten Reaktionsrohre im Gegenstrom abgekühlt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem die Katalysatorrohre im Gegenstrom beheizende und sich dabei abkühlenden Produktgasstrom Zusatzdampf zugemischt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzdampfzumischung nach Durchlaufen einer ersten, wesentlich durch Wärmestrahlung geprägten Abkühlstrecke des Produktgases erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzdampf vor Zumischung in den die Reaktionsrohre beheizenden Produktgasstrom selbst in Gegenstrom-Wärmeaustausch zum Produkt-

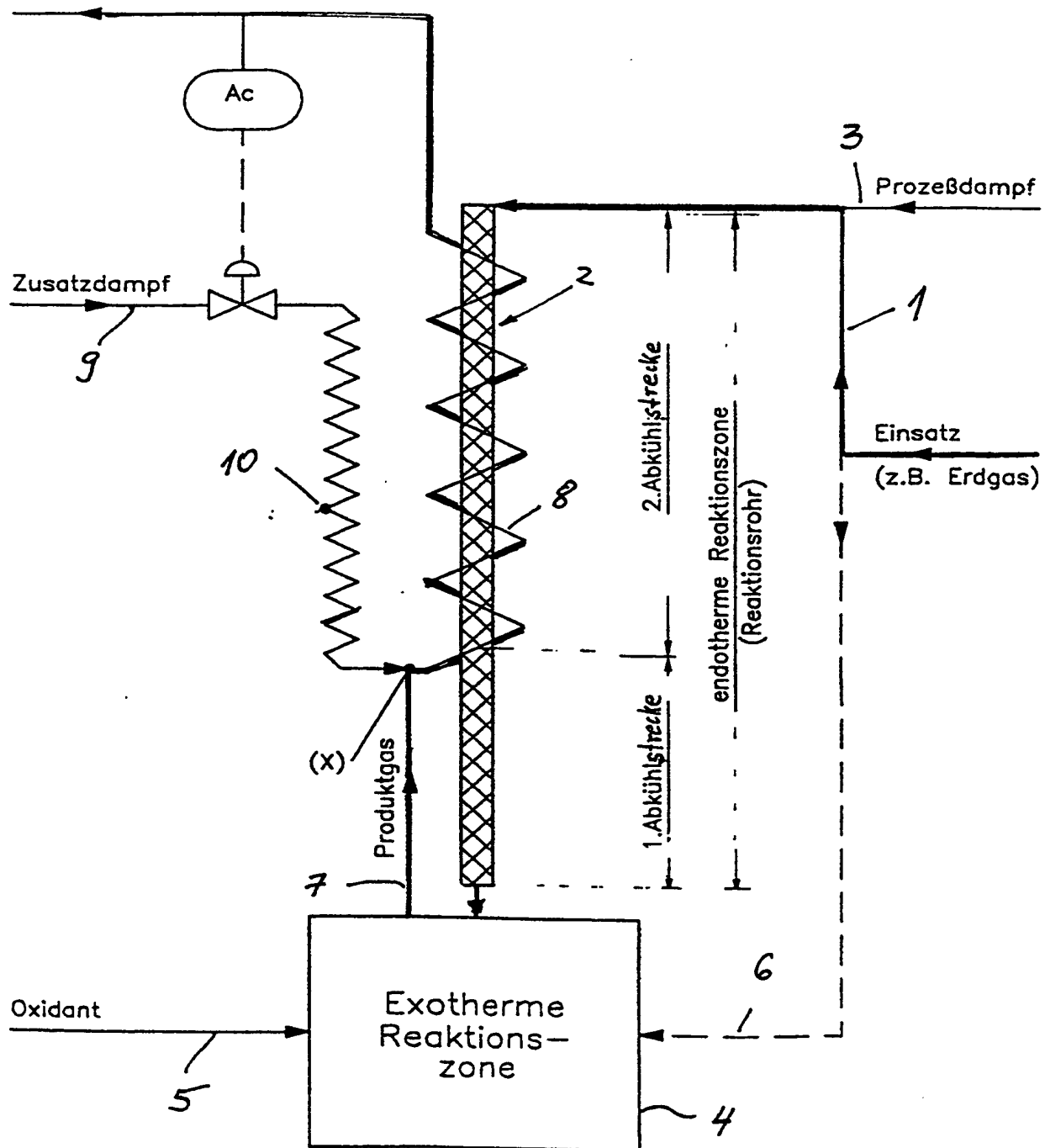
gas-/Zusatzdampfstrom geführt wird.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zumischung des Zusatzdampfes in der Weise erfolgt, daß die Zusatzdampf-Eintrittstemperatur unterhalb der Austrittstemperatur des Produktgasstromes nach Beheizung der Reaktionsrohre liegt, die sich ergäbe, wenn kein Zusatzdampf zugemischt wird.

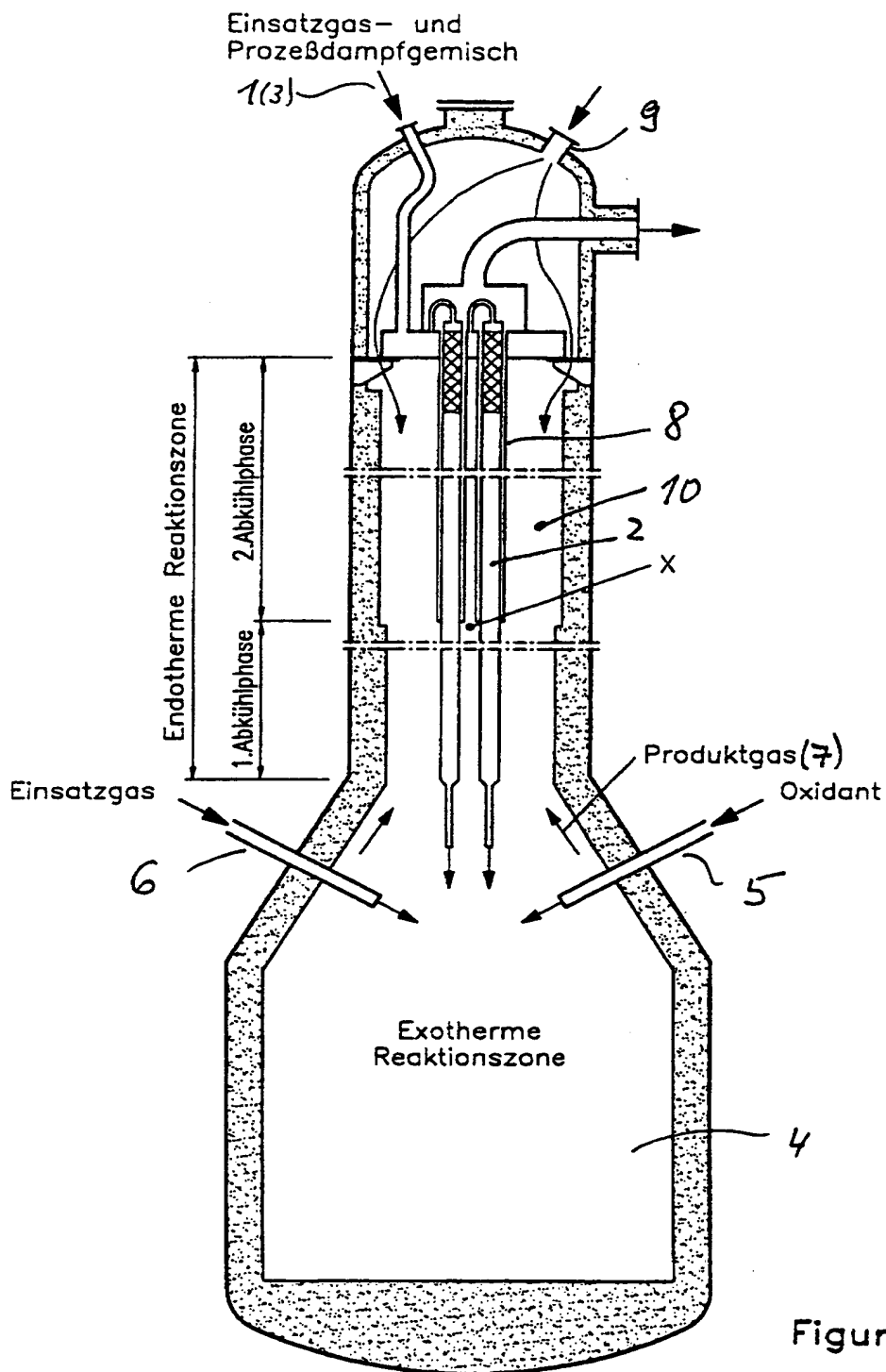
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß am Ende der Aufheizung der Reaktionsrohre durch das Produktgas entstehendes Prozeßkondensat aus dem Produktgasstrom analysiert und in Abhängigkeit der Veränderung der analysierten Korrosionsprodukte im Prozeßkondensat die Einspeisung des Zusatzdampfes vorgenommen wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



Figur 1



Figur 2